



(2,000円)

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

昭和49年6月18日

①9 日本国特許庁

# 公開特許公報

①特開昭 50-160362

④3公開日 昭50.(1975) 12.25

②1特願昭 49-69993

②2出願日 昭49.(1974) 6.18

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

7365 48

7202 48

1 発明の名称  
熱可塑性ブロック共重合ポリエステル組成物

2 発明者  
住 所 滋賀県大津市藤川3丁目20番地の2  
氏 名 伊 中 弘 (ほか1名)

3 特許出願人  
郵便番号 国 国 国 - □ □ □  
住 所 大阪市北区堂島浜通2丁目8番地  
名 称 (316) 東洋紡績株式会社  
代表者 河 崎 邦 夫

4 添付書類の目録

(1) 明 細 書 1 冊  
(2) 図 面 1 通  
(3) 願 書 副 本 1 通

⑤2日本分類

25(1)D3

25(1)A231.3

⑤1 Int.Cl<sup>2</sup>

C08L 67/00//

C08L 67/00

C08L 79/00)

明 細 書

1 発明の名称

熱可塑性ブロック共重合ポリエステル組成物

2 特許請求の範囲

芳香族結晶性ポリエステルセグメントとポリラクトンセグメントとからなる熱可塑性ブロック共重合ポリエステルに、1分子当たり少くとも2個のカルボジイミド基を有する分子量が500以上のポリカルボジイミド類を配してなる熱可塑性ブロック共重合ポリエステル組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は熱可塑性ブロック共重合ポリエステル組成物に関する。

詳しくは、本来有する種々の優れた性質—とくに弾性、熱可塑性、機械的性質を損うことなく耐加水分解性、耐熱劣化性、機械的性質の著しく改良された熱可塑性ブロック共重合体組成物に関する。

芳香族結晶性ポリエステルセグメントとポリラクトンセグメントとからなる熱可塑性ブロック共重合ポリエステルは、優れた弾性を有しているとともに、従来の他のエラストマーでは類をみない優れた耐候性、耐熱性、耐老化性、耐油性、成形性、接着性を有しており、一般成形材料、フィルム、繊維、接着剤、コーティング剤などとして広汎に用いられている。

しかしながら、耐加水分解性が低く、そのために優れた素材にも拘らずその用途の拡大には大きな障碍となつている。このような問題について従来十分な研究、検討はなされておらず、本発明者らは、熱可塑性ブロック共重合ポリエステルの耐加水分解性を改善すべく鋭意検討したところ、ポリカルボジイミド類を配合した熱可塑性ポリエステルは、それ自体が本来有する諸性質—とくに弾性、熱可塑性、機械的性質を損うことなく耐加水分解性が著しく改善されるとの知見を得、本発明

BEST AVAILABLE COPY

に到達したのである。

すなわち、本発明は、芳香族結晶性ポリエステルセグメントとポリラクトンセグメントとからなる熱可塑性ブロック共重合ポリエステルに1分子当たり少なくとも2個のカルボジイミド基を有する分子量が500以上のポリカルボジイミド類を配してなる熱可塑性ブロック共重合ポリエステル組成物である。

本発明における熱可塑性ブロック共重合ポリエステルを構成する一方の成分である芳香族結晶性ポリエステルは、融点が150℃以上、好ましくは200℃以上のものである。好適な具体例を挙げれば、上記特性を有するポリエチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキシルジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリテトラメチレン-2,6-ナフタレート、ポリヘキサメチレン-2,7-ナフタレートなどのホモポリエス

テル、ポリエチレンオキシベンゾエート、ポリ- $\alpha$ -フェニレンビスオキシエトキシテレフタレートなどのポリエーテルエステル、さらに、主として上記したポリエステルまたはポリエステルエーテルからなり、他にグリコールまたはジカルボン酸などの共重合成分を全体の30%以下の範囲で有する共重合ポリエステルまたは共重合ポリエーテルエステルなどである。

本発明における熱可塑性ブロック共重合ポリエステルのもう一方の構成成分であるポリラクトンは、熱可塑性ブロック共重合ポリエステル中において、実質的に非晶性を示すものであり、具体的にはポリ- $\epsilon$ -カプロラクトン、ポリエナントラクトン、ポリカプリラクトン、ポリ- $\delta$ -バレロラクトン、これらポリラクトン類の混合物などを挙げる事ができる。

本発明における熱可塑性ブロック共重合ポリエステルは常法により得ることができる。

代表的製法は、高分子量の芳香族結晶性ポリエステルとラクトンモノマーもしくはポリラクトン形成性誘導体に芳香族結晶性ポリエステルを溶解させ、さらに加熱してラクトンモノマーもしくはポリラクトン形成性誘導体を重合させるとともに芳香族結晶性ポリエステルとポリラクトンとの間でエステル交換反応を行ないブロック共重合ポリエステルを得る方法である。

本発明における熱可塑性ブロック共重合ポリエステルは、芳香族結晶性ポリエステルとポリラクトンが95/5~50/50(重量比)のものが好ましい。

本発明において用いるポリカルボジイミドは、1分子当たり少なくとも2個のカルボジイミド基を有する分子量が500以上のものであり、実質的に線状のものである。架橋構造を有しているものは、熱可塑性ブロック共重合ポリエステルとの混合に問題が生ずるので避けるべきである。

ポリカルボジイミド類は、一般に公知の有機ジイソシアネートを重合することによつて得ることができる。好適なポリカルボジイミドを供しうる有機ジイソシアネートとしては、具体的には2,4,6-トリイソプロピルフェニレン-1,3-ジイソシアネート、トリレン-2,4-ジイソシアネート、トリレン-2,6-ジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、1,3-ジイソプロピルフェニレン-2,4-ジイソシアネートなどを挙げる事ができる。

ポリカルボジイミド類の配合量は熱可塑性ブロック共重合ポリエステルに対して0.1~10重量%である。配合量が0.1重量%以下の場合には、耐加水分解性の改善には殆んど効果がなく、また、10重量%以上配合する場合には、熱可塑性ブロック共重合体が本来有する優れた弾性、熱可塑性、機械的性質な

どを損うこととなり好ましくない。

本発明組成物は、熱可塑性ブロック共重合ポリエステルとポリカルボジイミド類とを十分混合したものでなければ目的を達することができない。混合方法としては、押出機による混練法、ペンバリーミキサーによる混合法、熱可塑性ブロック共重合ポリエステルとポリカルボジイミド類をとともに溶剤に溶解し次いで混合する方法、熱可塑性ブロック共重合ポリエステルから得られる成形品にポリカルボジイミドの溶剤溶液をコーティングする方法など任意の方法を採用しうる。本発明の組成物は、均一に混合する際、50~250℃にて行なう。ポリカルボジイミド類と熱可塑性ブロック共重合ポリエステルをとともに溶剤に溶解して混合する場合のように比較的低温で混合する場合には、混合後50~250℃にて熱処理を行なう。好適な混合方法は、押出機による混練法である。

ところで、ポリエステル・ポリエーテルブ

ロック共重合体の機械的性質を向上させるためにポリカルボジイミド類を配合することは特開昭47-30755号公報に開示されているが、本発明の熱可塑性ブロック共重合ポリエステルは上記公報記載のポリマーとは化学的構造を異にし、低い耐加水分解性をポリカルボジイミドの配合により改善する機構は上記公報記載のポリマーの改質機構とは異なる。

本発明の組成物は、熔融成形可能であり、本来有する弾性を損うことなく耐加水分解性、機械的性質が著しく改善された成形品を提供しうる。また、接着力、接着面の耐加水分解性およびその強度などの優れた接着剤、コーティング剤として用いることもできる。

本発明を実施例により具体的に説明する。なお、例中、単に部とあるのは重量部を意味する。また、各種の測定は以下の方法によつた。

#### ・ポリマーの動態粘度(η)

γ-クロルフェノール/テトラクロルエタ

ン-5/1の混合溶液中50℃にて測定した。

#### ・ポリマーの融点

微量融点測定装置(御本製作所製MP-2型)により偏光の消える点を測定した。

#### ・引張破断強度 JIS K-6301

#### ・引張破断伸び

#### ・引張破断強度 JIS K-6301(B型)

#### ・摩 耗 性

ターペ型摩耗試験機を用い、08-17輪を1000g荷重下、1000回転させたときの試料の減少量(μ)を測定した。

#### ・耐 水 性

試料を100℃の沸水中に所定時間浸漬した後の引張破断強度を測定した。

#### ・劣 化 性

試料を100℃の沸水中に浸漬したとき、表面に亀裂が入る時間で示した。

#### ・引張永久伸び

試料を200%/分の速度で200%伸張

し、そのまま5分間保つた後、弛緩し、弛緩5分後の未回復率で示した。

#### ・熱劣化性

試料を150℃のギャーオープン中に吊し、表面に亀裂が入る時間により示した。

実施例において用いたポリマーおよびポリカルボジイミドは以下のとおりである。

#### ・ポリマー A

ポリエチレンテレフタレート(分子量20400 酸価5.2当量/10<sup>5</sup>g)300部とε-カプロラクトン300部を250℃にて2時間加熱反応させて得られた融点206℃(η)-1.10のポリマー。

#### ・ポリマー B

ポリテトラメチレンテレフタレート(分子量23200、酸価2.3当量/10<sup>5</sup>g)400部とε-カプロラクトン600部を220℃にて3時間加熱反応して得られた融点200℃(η)-1.60のポリマー。

第 1 表

組成	単位	I	II	比較例
ポリマー A	部	100	100	100
ポリカルボジイミド A	部	1	5	0
性質				
引張破断強度	kg/cm <sup>2</sup>	308	305	286
	%	360	390	276
引張破断伸び	%	1010	920	1010
	%	1070	1020	930
耐水性				
1 時間	kg/cm <sup>2</sup>	375	385	170
720 #	#	260	295	測定不能
劣化性	時間	720以上	720以上	6
引張永久伸び	%	25	26	25
熱劣化性	時間	>500	>500	200

## ・ポリカルボジイミド A

1,3,5-トリイソプロピル-2,4-ジイソシアナートベンゼンから誘導された平均分子量約1100のもの。

## ・ポリカルボジイミド B

1,3,5-トリエチル-2,4-ジイソシアナートベンゼンから誘導された平均分子量約2000のもの。

## 実施例 1

ポリカルボジイミド A およびポリマー A をともにテトラクロルエタンに溶解(50%溶液)し、次いでこれを水平に保つたガラス板上に流し、室温でテトラクロルエタンを徐々に揮散させ厚さ約100μの乾式フィルムを作製した。このフィルムの性質は第1表に示すとおりであつた。

(注)\*印は、乾式フィルムを100℃にて30分間熱処理した値である。

第1表より明らかなように、ポリカルボジイミドを配合した本発明組成物より得られたフィルムは、耐光性が著しく改善されるばかりではなく、機械的強さも大きくなり、しかも

も弾性的性質を損うことがない。

## 実施例 2

ポリカルボジイミド B とポリマー B を100℃にて1時間ドライブレンドし、スタリュー式混練押出機を用いて混練押出後ベレット化した。このベレットから射出成形機を用いて厚さ2mmの各種試験片を成形し、各種の物性を測定したところ、第2表に示すような結果を得た。

第2表

組成	単位	II	III	比較例
ポリマー B	部	100	100	100
ポリカルボジイミド B	部	1	5	0
性質				
引張破断強度	kg/cm <sup>2</sup>	280	300	150
伸び	%	620	670	600
摩耗性	mg	6	5	16
耐水性				
240時間	kg/cm <sup>2</sup>	260	270	測定不能
720 #	kg/cm <sup>2</sup>	200	230	#
引張破断強度	kg/cm <sup>2</sup>	82	87	75
引張永久伸び	%	35	38	35
熱劣化性	時間	>800	>800	800

## E 前記以外の発明者

住所 滋賀県大津市本郷田町1300番地の1  
氏名 須本 操